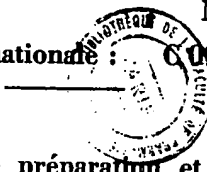


BREVET D'INVENTION

P.V. n° 939.135

N° 1.367.748

Classification internationale : C 09 b — D 06 p



Nouveaux colorants cationiques, leurs procédés de préparation et procédés de teinture en faisant usage. (Invention : Wataru YAMAYA et Kohji MATSUI.)

Société dite : MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant au Japon.

Demandé le 24 juin 1963, à 14^h 56^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 15 juin 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 30 de 1964.)

(Demande de brevet déposée au Japon le 2 juillet 1962, sous le n° 27.192/1962, au nom de la demanderesse.)

La présente invention a pour objet de nouveaux colorants cationiques, de grand intérêt, convenant pour la coloration de matières fibreuses naturelles ou synthétiques et de plastiques plus particulièrement du type polyacrylonitrile, en diverses teintes possédant une excellente solidité à la lumière et au lavage.

La présente invention a aussi pour objet des procédés de préparation de ces colorants cationiques, et comprend, en outre, un procédé de coloration des matières ci-dessus mentionnées à l'aide de ces colorants.

Les nouveaux colorants cationiques de la présente invention sont représentés par la formule générale (1) :



dans laquelle D et D' sont des restes identiques ou différents de colorants exempts de groupes acides sulfoniques et carboxyliques; l'un quelconque de D et D' possède au moins un groupe ammonium quaternaire dont l'atome d'azote quaternaire fait partie d'un noyau hétérocyclique, tandis que l'autre possède au moins un groupe aminé primaire, secondaire ou tertiaire ou un groupe ammonium quaternaire; et Q est un groupe bivalent d'enchaînement ne comportant aucune liaison double ou triple qui soit en rapport de conjugaison avec des doubles liaisons de D ou de D'.

D et D' de la formule (1) peuvent être des restes divers de colorants tels que des restes de colorants des types, azo, azométhine, cyanine et polyméthine et de colorants anthraquinoniques exempts de groupes acides sulfonique et carboxylique. L'un quelconque de D et D' comporte au moins un groupe ammonium quaternaire, dont l'atome d'azote quaternaire est inclus dans un noyau hétéro-

cyclique. Le groupe hétérocyclique contenant le groupe ammonium quaternaire sera dénommé ci-dessous groupe cyclo-ammonium.

Un exemple typique des groupes cycloammonium que tant D que D' ou l'un d'eux doivent contenir est représenté par la formule générale 1, dans laquelle Y représente un atome ou radical bivalent et n est zéro ou 1.

Comme groupes hétérocycliques de ce genre, on peut citer les groupes suivants, substitués à l'azote, benzothiazolyle-2, thiazolyle-2, triazol-1,2,4-yle-3, pyridyle-2 ou -4, quinolyle-2 ou -4, imidazolyle-2, triazine-1,3,5-yle-2, indolyle-2 portant deux alcoyles en 3. Ces groupes peuvent, en outre, comporter d'autres substituants que des groupes acides sulfoniques ou carboxyliques.

Un autre exemple typique de ces groupes cycloammonium est représenté par la formule générale 2, dans laquelle Z indique un groupement ou un atome trivalent et n représente zéro ou 1.

Comme groupes hétérocycliques de ce genre, on peut citer les groupes suivants, substitués à l'azote : benzothiazolyle-5, thiazolyle-4 ou -5, benzimidazolyle-5, imidazolyle-4 ou -5, pyridyle ou quinolyle, indolyle-4 ou -5 portant deux alcoyles en 3. Ces groupes peuvent en outre comporter des substituants autres que des groupes acides sulfonique ou carboxylique.

Des exemples de restes de matières colorantes D et D' possédant des radicaux hétérocycliques ci-dessus mentionnés seront montrés dans les exemples exposés ci-dessous.

Le groupe d'enchaînement Q de la formule générale (1) peut comprendre, par exemple, un radical alcoylène à chaîne droite ou ramifiée qui peut, en outre, porter des substituants tels qu'un hydroxyle ou un halogène. Q peut aussi comprendre un groupe bivalent dans lequel deux ou plusieurs

groupes alcoylène sont réunis par des atomes d'oxygène, d'azote et/ou de soufre. Le groupe d'enchaînement Q peut encore être un groupe divalent composé, soit de groupes carbonyle, sulfonyle, carbonylamino, sulfonylamino, arylène, alcénylène et -NR-NR', R et R' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle inférieur, et un radical alcoylidène, soit d'un radical bivalent comprenant deux ou plusieurs des groupes précités en combinaison avec un radical alcoylidène.

Nombre de matières colorantes cationiques de valeur inestimable sont fournies par sélection appropriée et combinaison consécutive de restes de matières colorantes D et D'.

Les nouvelles matières colorantes cationiques de la formule générale (1) peuvent se préparer à l'aide des procédés expliqués ci-après :

Le premier procédé consiste à soumettre un colorant intermédiaire représenté par la formule :



dans laquelle M et M' représentent chacun un reste intermédiaire des restes de matières colorantes D et D' de la formule (1) mentionnée plus haut, et Q a le même sens que dans la formule (1) au traitement par un procédé approprié employant un autre intermédiaire de colorant, de manière à convertir les restes intermédiaires M et M' en restes de colorants D et D'. Parmi les restes intermédiaires M et M' indiqués par la formule (4), on peut citer n'importe quel radical aromatique capable de copuler avec un composé diazo. M et M' peuvent être des groupes aryles ou hétérocycliques possédant des substituants fonctionnels tels que des groupes diazonium, nitrosé, aminé, aldéhyde et dihalogénométhyle. Parmi les restes intermédiaires M et M', on peut aussi citer des restes d'hydrazone hétérocycliques dans lesquels le radical = N — NH₂ est réuni à l'atome de carbone en position 2 ou 4 par rapport à l'atome d'azote du noyau hétérocyclique. Le groupe d'enchaînement Q indiqué en formule (4) est capable de se combiner directement avec les noyaux des restes intermédiaires M et M'. Le groupe d'enchaînement Q peut aussi se combiner indirectement avec les restes intermédiaires M et M' par l'intermédiaire d'atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et/ou de soufre. Dans quelques cas, le groupe d'enchaînement Q peut se combiner avec l'atome d'azote de M ou M' qui est rendu quaternaire. Quelques exemples des intermédiaires indiqués par la formule (4) et capables de copuler avec des amines diazotées sont représentées dans les formules 3 à 15. Aucun de ces intermédiaires n'est antérieurement connu, leurs propriétés sont résumées ci-après :

TABLEAU I

Formule 3 :	pf. 54,5-55,5 °C;
Formule 4 :	pf. 80,0-82,0 °C;
Formule 5 :	pf. 83,0-84,0 °C;
Formule 6 :	pe. 220-240 °C/8 mm Hg;
Formule 7 :	pf. 121,0-123,0 °C;
Formule 8 :	pe. 214-216 °C/3 mm Hg;
Formule 9 :	pe. 236-240 °C/3 mm Hg;
Formule 10 :	pf. 70,0-71,0 °C;
Formule 11 :	pf. 106,0-107,0 °C;
Formule 12 :	C trouvé 74,08 %, C calc. 75,34 %; N trouvé 14,59 %; N calc. 14,65 %;
Formule 13 :	pf. 118,0-120,0 °C;
Formule 14 :	pf. 124,0-125,0 °C;
Formule 15 :	pe. 220 °C/7 mm Hg, 238 °C/11 mm Hg.

Le produit intermédiaire pour colorants indiqué par la formule (6) peut être converti en un colorant cationique recherché en soumettant ledit intermédiaire, dans un ordre quelconque, à la copulation ou à la condensation avec un autre intermédiaire tel qu'un composant diazo, un composant de couplage, des hydrazones ou des aldéhydes appropriés, et en outre, au besoin, à la transformation en dérivé quaternaire.

Un autre procédé de préparation des nouvelles matières colorantes de la présente invention consiste à condenser un ou plusieurs colorants, y inclus des composants azo, cyanine, azométhine, polyméthine ou anthraquinones ne comportant ni groupes acides sulfoniques, ni groupes acides carboxyliques, avec un agent de liaison représenté par la formule suivante :



dans laquelle X et X' représentent chacun des groupes fonctionnels identiques ou différents tels que un atome d'halogène et les radicaux amino, halogénoacyle et hydroxy, et Q' représente un radical bivalent et ayant la même signification que Q dans la formule (1). Les agents de liaison à employer dans ce procédé sont, par exemple, des dihalogénures d'alcoylidènes ou d'arylidènes, des dihalogénures d'acides dibasiques et des halogénohydrines, etc. La réaction de condensation peut s'effectuer dans un ordre quelconque. Au cas où des diamines ou dihalogénures substitués sont employés comme agent de liaison, la formation d'un groupe cycloammonium à une ou aux deux extrémités de l'agent de liaison peut également s'effectuer en même temps que l'enchaînement (la condensation). Si l'on emploie comme agent de liaison des épihalogénohydrines, on condense l'agent de liaison avec le premier colorant D et on condense ensuite le produit condensé obtenu avec le second colorant D' pour former les matières colorantes cationiques recherchées. Il est, en outre, aussi

possible de former les colorants selon l'invention en combinant en ordre quelconque un composant de colorant et un composant intermédiaire avec l'agent de liaison précité et en traitant ensuite le produit condensé obtenu par un autre composant intermédiaire approprié, de façon à convertir le reste intermédiaire du produit condensé en reste de matière colorante. A n'importe quel stade de ce procédé de préparation, on peut effectuer une alcoylation ou une transformation en dérivé quaternaire si on le désire.

Les nouvelles matières colorantes de l'invention s'emploient pour la coloration de divers matériaux, y compris des fibres, des produits tissés ou tricotés, des matières plastiques et des bains à filer. En pratique, ces matières colorantes sont les plus utiles pour teindre ou imprimer des matériaux fibreux de polyacrylonitrile ou de copolymères contenant de l'acrylonitrile et autres dérivés vinyliques. Des fibres mélangées et des tissus combinés composés de fibres du type polyacrylonitrile et de laine, soie, fibres cellulosiques et/ou diverses fibres synthétiques se teignent également de manière convenable en employant ces nouvelles matières colorantes. Le présent procédé de teinture peut s'effectuer de préférence en bain aqueux acide ou neutre. Dans quelques cas, on peut employer des sels inorganiques et organiques et/ou des auxiliaires de teinture tels que retardateurs, agents de gonflement, épaississants.

Bien que la température à laquelle la teinture s'effectue soit variable selon le genre de colorants ou de matière à teindre, on commence en règle générale la teinture à une température allant de la température ambiante jusqu'à 60 °C et la termine à une température comprise entre 90 et 100 °C pour réaliser une teinture soutenue favorable. Dans quelques cas, on effectue la teinture sous pression à une température supérieure à 100 °C.

Outre le procédé, ci-dessus mentionné, on peut encore citer un procédé de teinture qui comporte l'addition de matières colorantes au bain de filage contenant des substances organiques de poids moléculaire élevé qui se prêtent à la teinture, en particulier des polymères ou des copolymères à base d'acrylonitrile ou de dicyanoéthylène, et l'on effectue ensuite la filature.

L'emploi des colorants selon la présente invention dans les procédés de teinture précités permet de teindre des matières, et particulièrement des matières textiles acryliques en diverses teintes solides à la lumière et au lavage. Les colorants de l'invention conviennent particulièrement pour teindre et imprimer des fibres de polyacrylonitrile en nuances solides sombres telles que des bleu marine, des marron, des olive et des noir.

Quelques-uns des colorants selon l'invention qui contiennent dans le groupe d'enchaînement Q des

atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène donnent aux fibres de polyacrylonitrile et aux matières fibreuses apparentées des teintes claires et pures et sont en pratique de grand intérêt à cause de leurs bonnes propriétés colorantes telles que imprégnation excellente, pouvoir couvrant et solidité globale.

Les exemples suivants, non limitatifs feront comprendre comment le présent procédé peut être réalisé, les particularités qui ressortent de ces exemples faisant, bien entendu, partie de l'invention.

Exemple 1. — On dissout 27,0 parties de méthoxy-6-amino-2-benzothiazole dans un mélange composé de 15 parties d'acide sulfurique à 98 %, 7,5 parties de glace et 40 parties d'eau et laisse couler le liquide obtenu sous agitation dans 705 parties d'acide sulfurique à 60 %. On refroidit entre — 10 et — 15 °C la suspension ainsi obtenue et on y ajoute en deux heures à la température de — 10 à — 15 °C, en agitant vigoureusement, du sulfate acide de nitrosyle préparé à partir de 55 parties d'acide sulfurique concentré et 10,4 parties de nitrite de sodium; on agite encore pendant trente minutes et on verse dans de l'eau glacée (1 000 parties d'eau et 900 parties de glace). On ajoute ensuite à ce produit une solution préparée en dissolvant 19,5 parties de N,N-bis (N'-éthyl-N'-phénylamino-2-éthyl)-p-toluidine élaborée comme décrit plus bas dans 90 parties d'acide sulfurique à 15 %, en agitant pendant deux heures à une température voisine de — 10 °C et en filtrant ensuite pour séparer le précipité que l'on lave et sèche. Le gâteau brut ainsi obtenu est recristallisé, si on le désire, dans du chlorobenzène pour le purifier et obtenir un colorant diazoïque d'un point de fusion de 228 à 229 °C représenté par la formule 16.

On ajoute 3,6 parties du colorant diazoïque ainsi obtenu à 90 parties de chlorobenzène chauffé à 100 °C, on agite, on ajoute en agitant toujours à la même température pendant vingt minutes, 1,9 partie de sulfate de diméthyle dissoutes dans 5 parties de chlorobenzène et on continue à agiter pendant trois heures à la même température. Après achèvement de la réaction, on refroidit le liquide, on filtre pour éliminer le chlorobenzène et séparer le produit précipité auquel on ajoute 300 parties de solution d'acide acétique à 1 %; on chauffe pour dissoudre et on ajoute ensuite une petite quantité de charbon actif et on filtre. Au filtrat bleu ainsi obtenu, on ajoute du chlorure de sodium en quantité correspondant à 5 % du liquide, agite pendant une heure, refroidit et sépare par filtration la matière colorante précipitée. On lave celle-ci à l'eau contenant 5 % de chlorure de sodium, purifie davantage si on le désire, et sèche.

La matière colorante cationique ainsi obtenue est représentée par la formule 17 et présente en solution méthanolique contenant 0,1 % d'acide acétique

un maximum d'absorption pour une longueur d'onde d'environ 570 m μ .

Ce colorant est facilement soluble dans l'eau, et sa solution faiblement acide convient pour conférer à des fibres de polyacrylonitrile une couleur bleu clair d'une nuance légèrement rougeâtre et d'une solidité remarquable.

La N,N-bis (N'-éthyl-N'-phénylamino-2-éthyl)-p-toluidine employée comme matière première dans l'exemple ci-dessus se prépare de la façon suivante :

On mélange et fait dissoudre 38,5 parties de N-(chloro-2-éthyl)-N-éthyl-aniline avec 10,7 parties de p-toluidine et 80 parties d'éthanol. Au liquide obtenu, on ajoute 10,5 parties de carbonate de calcium et 50 parties d'eau et on fait bouillir pendant douze heures au reflux. On filtre le liquide de réaction à chaud pour éliminer des matières insolubles et on refroidit pour provoquer la cristallisation. On sépare la matière cristallisée par filtration et on recristallise dans l'alcool pour obtenir des cristaux en aiguilles d'un point de fusion de 70 à 71 °C (non corr.). La composition élémentaire de ce produit se rapproche étroitement de la valeur calculée pour la N,N-bis(N'-éthyl-N'-phénylamino-2-éthyl)-p-toluidine.

Pour C₂₇H₃₅N₃ :

C : calculé 80,80 % ; trouvé 80,25 % ;

N : calculé 10,48 % ; trouvé 10,45 %.

Exemple 2. — On dissout 16,2 parties de méthoxy-6-amino-2-benzothiazole dans 34 parties d'acide sulfurique à 25 % et on verse la solution obtenue en agitant dans 380 parties d'acide sulfurique à 60 %. On refroidit la suspension ainsi obtenue entre — 10 et — 15 °C et on la diazote sous agitation vigoureuse par l'addition de sulfate acide de nitrosyle préparé à partir de 55 parties d'acide sulfurique à 98 % et 6,2 parties de nitrite de sodium. On continue à agiter la solution pendant soixante minutes et on la verse ensuite dans un mélange de 750 parties d'eau et 550 parties de glace, après quoi l'excédent de nitrite est éliminé par addition d'acide sulfamique. A la solution ainsi obtenue, on ajoute une solution de 11,0 parties de bis (N-éthyl-N-phénylamino-2-éthoxy)-1,2-éthylène dans 90 parties d'acide sulfurique à 15 % et on agite pendant deux heures à une température de — 5 à — 10 °C. Le précipité est séparé par filtration, lavé à froid et séché. On purifie le gâteau brut si on le désire, et le produit ainsi obtenu fond à 166-167 °C (non corr.) et répond à la formule 18.

On ajoute 20 parties du colorant disazoïque intermédiaire obtenu par le procédé précité à 800 parties de chlorobenzène et on chauffe à 110 °C. On ajoute, en agitant et en l'espace de vingt minutes, à la solution ainsi obtenue, 28 parties de sulfate de diméthyle et on continue à agiter le mélange pendant deux heures à 110 °C. On refroidit alors le mélange réactionnel, on filtre, et on dissout le

précipité obtenu dans 4 000 parties d'eau chaude contenant 1 % d'acide acétique. On filtre ensuite la solution et on relargue le filtrat par addition de 200 parties de chlorure de sodium et 51 parties de chlorure de zinc. Le colorant précipité est séparé par filtration, lavé à l'eau contenant 5 % de chlorure de sodium, purifié davantage si on le désire, mélangé avec une partie de bisulfate de sodium et séché à 60 °C.

Le colorant cationique ainsi obtenu est représenté par la formule 19 et accuse en solution méthanolique contenant 0,1 % d'acide acétique un maximum d'absorption à la longueur d'onde d'environ 567 m μ .

Ce colorant se dissout facilement dans l'eau et teint des fibres de polyacrylonitrile en bleu clair rougeâtre solide à la lumière et au lavage.

Le bis (N-éthyl-N-phénylamino-2-éthoxy)-1,2-éthylène employé dans l'exemple ci-dessus se prépare de la manière suivante :

On mélange 364 parties de N-éthyl-aniline avec 187 parties de bis(chloro-2-éthoxy)-1,2-éthylène et 106 parties de carbonate de sodium. On chauffe le mélange en l'agitant pendant une heure à 125 °C et on continue l'agitation à 125-130 °C pendant vingt-cinq heures. On verse ensuite le mélange réactionnel dans l'eau, on sépare la couche huileuse et on la lave deux fois à l'eau. On distille ensuite l'huile à pression réduite et on recueille la fraction bouillant entre 238 et 240 °C sous 3 mm de mercure.

Exemple 3. — On dissout 7 parties d'amino-3-triazole-1,2,4 dans un mélange de 100 parties d'acide acétique glacial, 6 parties d'acide sulfurique et 60 parties d'eau et on diazote à une température inférieure à 0 °C à l'aide de sulfate acide de nitrosyle préparé à partir de 5 parties de nitrite de sodium et 12 parties d'acide sulfurique à 98 % ; on y ajoute ensuite le liquide préparé par dissolution de 9,3 parties d'éther de di-(N-éthyl-N-phénylamino-2-éthyle), préparé comme décrit plus bas, dans 30 parties d'acide acétique pour effectuer la copulation et continue à agiter à la même température pendant deux heures. Après achèvement de la réaction, on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50 % jusqu'à neutralité, on filtre ensuite pour séparer le gâteau quelque peu gluant qu'on lave à l'eau chaude et l'on sèche. On broie le gâteau brut sec, on le met en suspension dans dix fois son poids de chlorobenzène, on chauffe en agitant et on filtre à chaud pour séparer la matière insoluble qui est lavée au chlorobenzène et séchée pour obtenir un gâteau purifié. On ajoute 10 parties de ce gâteau à 145 parties de diméthylformamide, on y ajoute en l'espace de deux heures, en agitant, 15,8 parties de sulfate de diméthyle, on continue à agiter à 100 °C pendant deux heures, on élimine à peu près la moitié du diméthylformamide par

distillation sous pression réduite, on refroidit et on dilue à une quantité totale de 500 parties par addition d'eau. Au liquide rougeâtre ainsi obtenu, on ajoute 24 parties de chlorure de zinc et 30 parties de chlorure de sodium pour effectuer le relargage. On sépare le précipité par filtration, on le dissout dans 400 parties d'eau, on le purifie à l'aide de charbon actif et on relargue de nouveau. On sépare le précipité par filtration et on le sèche.

Le colorant ainsi obtenu se dissout facilement dans l'eau, et sa solution aqueuse convient pour conférer à des textiles de polyacrylonitrile une couleur rouge bleuâtre épaisse, solide à la lumière et au lavage.

En solution méthanolique contenant de l'acide acétique, le colorant accuse un maximum d'absorption dans une large région entre 505 et 525 m μ .

Exemples 4-11. — On obtient des colorants cationiques par méthylation des produits énumérés dans la colonne A ci-dessous comme composés colorants diazo de départ, selon un procédé semblable à celui de l'exemple 1, en employant comme agent de méthylation du sulfate de diméthyle. Les colorants ainsi obtenus conviennent pour conférer à des textiles de polyacrylonitrile les teintes indiquées dans la colonne B.

Exemple	A	B
4.....	Formule 20	Violet-bleuâtre
5.....	Formule 21	Violet-bleu
6.....	Formule 22	Violet-bleu
7.....	Formule 23	Bleu-rougeâtre
8.....	Formule 24	Bleu-rougeâtre
9.....	Formule 25	Bleu
10.....	Formule 26	Rouge-bleu
11.....	Formule 27	Rouge-bleu

L'emploi de sulfate de diéthyle ou d'iodure d'éthyle au lieu du sulfate de diméthyle mis en œuvre dans la préparation des colorants ci-dessus mentionnés, donne lieu à la formation de colorants semblables à ceux de l'exemple précédent, quant à la nuance de la teinture et à la longueur d'onde du maximum d'absorption.

Exemple 12. — Le composé monoazoïque obtenu par copulation de N,N'-diphényl-N,N'-diméthyl-éthylènediamine avec du méthoxy-6-amino-2-benzothiazole diazoté en proportions équimolaires est soumis à la méthylation à l'aide de sulfate de diméthyle en proportion molaire d'1,5 selon le même procédé que dans l'exemple 1. On dissout 4,16 parties du composé monoazoïque cationique ainsi obtenu dans 300 parties d'eau et 8,3 parties d'acide chlorhydrique à 35 %, on refroidit à 0 °C,

on y ajoute ensuite le produit diazoté de 2,7 parties d'hydroxyde de m-aminophénol-triméthyl-ammonium et on agite pendant trois heures à une température de 0 à 5 °C pour effectuer la copulation. On sépare la matière colorante par filtration, on la dissout dans 1 000 parties d'eau contenant deux parties de bisulfate de sodium et on élimine les matières insolubles par filtration. Au filtrat, on ajoute 50 parties de chlorure de sodium pour effectuer le relargage. On sépare le colorant précipité par filtration, on ajoute ensuite au gâteau de filtration 0,5 partie de bisulfate de sodium, on mélange et on sèche. Le colorant ainsi obtenu confère à des textiles de polyacrylonitrile une couleur vert olive et son constituant principal est représenté par la formule 28.

Dans du méthanol contenant 0,1 % d'acide acétique, le colorant ci-dessus montre deux maximums d'absorption à 426 m μ et 625 m μ .

Exemple 13. — Le composé diazoïque obtenu par copulation de N,N'-diphényl-N,N'-diméthyl-éthylènediamine avec deux moles de méthoxy-6-amino-2-benzothiazole diazoté est méthylié avec du sulfate de diméthyle selon le même procédé que dans l'exemple 2 pour obtenir le colorant diazoïque cationique répondant à la formule 29.

Ce colorant montre, dans le méthanol contenant 0,1 % d'acide acétique, deux maximums d'absorption aux longueurs d'onde d'environ 557 m μ et environ 668 m μ . Un mélange composé de ce colorant et de celui obtenu dans l'exemple 12 teint des textiles de polyacrylonitrile intensément en bleu marine, noir ou vert foncé, de solidité excellente, selon les proportions des deux composants colorants.

Exemple 14. — On dissout 4,0 parties d'aldéhyde-triméthyl-1,3,3-méthylène-2-indoline dans 26 parties d'acide sulfurique à 32 %. On ajoute à la solution 5,7 parties de N-(amino-4-phényl)-N'-phényl-N,N'-diéthyl-éthylène-diamine et on agite pendant vingt heures à la température ambiante. Le mélange réactionnel est versé dans 100 parties d'eau contenant 10 parties de chlorure de sodium. On ajoute une petite quantité de chlorure de zinc au mélange et on filtre celui-ci. On redissout le gâteau de filtration dans 300 parties d'eau contenant 10 parties d'acide chlorhydrique normal et on y ajoute, en agitant vigoureusement, 1,5 partie de méthyl-1-benzohydrazone-thiazolone et 35 parties de solution aqueuse de chlorure ferrique à 35 %. On agite le mélange réactionnel pendant deux heures et on relargue ensuite par addition de 30 parties de chlorure de sodium. On filtre le gâteau précipité, on le lave avec une solution aqueuse de chlorure de sodium à 10 % et on le sèche sous vide à 60 °C. La matière colorante ainsi obtenue répond à la formule 30.

Cette matière colorante confère à des textiles de

polyacrylonitrile une couleur vert foncé de bonne solidité.

Exemple 15. — On diazote selon un procédé semblable à celui de l'exemple 2, 2,0 parties de méthoxy-6-amino-2-benzothiazole et on copule avec 2,6 parties de (N-éthyl-N-phényl-amino-2-éthoxy)-1-amino-4-benzène dans 30 parties d'acide sulfurique à 20 %. On diazote ensuite le mélange réactionnel obtenu à 0-5 °C par addition de 2,3 parties d'une solution aqueuse de nitrite de sodium à 30 %. Après achèvement de la réaction, on dilue le produit diazoté avec 10 parties de glace et 10 parties d'eau et élimine l'excès de nitrite par addition d'acide sulfamique. Au produit obtenu, on ajoute une solution de 2,0 parties de N-éthyl-N(N',N'-diméthyl-amino-2-éthyl)-aniline dans 20 parties d'acide acétique et on agite le tout jusqu'au lendemain à 0-5 °C. Le produit précipité est séparé par filtration, lavé à fond avec de l'eau et séché.

A 100 parties de chlorobenzène, on ajoute le gâteau séché et 4,0 parties de sulfate de diméthyle. Le mélange est chauffé à 110 °C pendant deux heures. Après refroidissement, on élimine le chlorobenzène par filtration, on dissout le précipité obtenu dans de l'eau chaude et on précipite de nouveau par addition de chlorure de sodium.

Le constituant principal de la matière colorante ainsi obtenue répond à la formule 31 et donne aux textiles de polyacrylonitrile une couleur vert olive de bonne solidité à la lumière et au lavage.

L'intermédiaire de colorant employé pour la méthylation dans l'exemple ci-dessus peut se préparer également par condensation de quantités équimolaires de deux colorants monoazoïques, obtenus par copulation respectivement de méthoxy-6-diazo-2-benzothiazole avec de la N-éthyl-aniline et de (chloro-2-éthoxy)-4-diazobenzène avec de la N-éthyl-N-(N',N'-diméthylamino-2-éthyl)-aniline.

Exemples 16-43. — Des exemples de matières colorantes préparés à l'aide de procédés semblables à ceux décrits dans les exemples précédents et les nuances des couleurs qu'elles confèrent à des matériaux de polyacrylonitrile sont indiquées dans le tableau suivant :

Exemple

16	formule 32	bleu violet;
17	formule 33	bleu violet;
18	formule 34	bleu violet;
19	formule 35	bleu violet;
20	formule 36	bleu verdâtre foncé;
21	formule 37	violet rougeâtre terne;
22	formule 38	vert foncé;
23	formule 39	vert olive;
24	formule 40	vert olive;
25	formule 41	vert olive terne;
26	formule 42	bleu violet;
27	formule 43	bleu verdâtre;

28	formule 44	rouge violet;
29	formule 45	rouge violet;
30	formule 46	bleu rougeâtre terne;
31	formule 47	jaune rougeâtre;
32	formule 48	orange;
33	formule 48a	jaune;
34	formule 49	violet rougeâtre;
35	formule 50	rouge;
36	formule 51	bleu rougeâtre;
37	formule 52	vert;
38	formule 53	vert olive;
39	formule 54	violet terne;
40	formule 55	bleu verdâtre terne;
41	formule 56	bleu verdâtre;
42	formule 57	olive jaunâtre;
43	formule 58	bleu.

Exemple 44. — On dissout 0,5 partie d'un des colorants mentionnés dans les exemples précédents dans 100 parties d'eau chaude et on ajoute la solution à 4 000 parties d'eau froide contenant une partie d'acide acétique, deux parties d'acétate de sodium et deux parties d'un agent tensioactif non ionique. Si on le désire, on peut, en outre, ajouter un retardateur cationique. On plonge dans le bain de teinture ainsi obtenu 100 parties d'un matériau textile à 40 °C. Au cours de trente minutes, on élève la température à 95 °C et on continue la teinture pendant une heure à 95-100 °C. Le colorant est presque entièrement absorbé par le matériau textile. On lave ensuite le matériau textile à l'eau, on le soumet à un savonnage de dix minutes dans 5 000 parties d'eau chaude à 80-95 °C, contenant 1 % de détersif, on lave de nouveau à l'eau et on sèche.

On peut teindre de manière analogue la rayonne d'acétate, la laine ou la soie.

Exemple 45. — On prépare une pâte à imprimer selon la formule suivante :

0,1-20 parties d'un colorant selon un des exemples précédents;

50 parties de produit vendu sous la marque glycine A;

50 parties d'acide acétique à 30 %;

30 parties d'acide tartrique à 50 %;

40 parties de résorcine;

60 parties de pâte épaississante concentrée (préparée à partir de gomme cristal Nafka, gomme arabique ou amidon. Un mélange de 70 % d'empois d'amidon et 30 % de pâte de gomme cristal Nafka donne de bons résultats;

Compléter à 1 000 parties avec de l'eau;

La glycine A peut être remplacée par une quantité égale d'urée, ϵ -caprolactame ou méthylcellosolve.

On imprime un textile de polyacrylonitrile à l'aide de cette pâte à imprimer, on le soumet ensuite pendant trente minutes au vaporisage à 100 °C, on le rince et le savonne pendant dix

iminutes à 60 °C. On obtient ainsi un textile imprimé solide.

Exemple 46. — On imprime un matériau textile mélangé de polyacrylonitrile et viscosé (70 : 30) à l'aide de la pâte à imprimer de la formule suivante :

2 parties d'un des colorants des exemples précédents;

50 parties de glycine A;

50 parties d'acide acétique à 30 %;

30 parties d'acide tartrique à 50 %;

50 parties d'un mélange de tannin et d'acide acétique (1 : 1);

40 parties de résorcine;

600 parties de pâte épaississante concentrée.

Compléter à 1 000 parties avec de l'eau.

Le textile imprimé est ensuite vaporisé, rincé et savonné selon le procédé employé dans l'exemple 45. On obtient une impression de bonne solidité.

Exemple 47. — On ajoute 0,5 partie du colorant de l'exemple 12 à un liquide à filer contenant 100 parties de polyacrylonitrile (poids moléculaire environ 60 000) dissoutes dans 500 parties de diméthylformamide. On expulse la solution par des ajutages dans de l'air chaud pour obtenir des fils, et les fils ainsi obtenus sont étirés à 105 °C à huit fois leur longueur initiale, lavés à fond et séchés. On obtient des filaments vert foncé.

RÉSUMÉ

1° Des matières colorantes cationiques représentées par la formule :



dans laquelle D et D' sont des restes identiques ou différents de colorants exempts de groupes acides sulfoniques et carboxyliques dont l'un quelconque possède au moins un groupe ammonium quaternaire, l'atome d'azote quaternaire dudit groupe ammonium quaternaire étant un membre d'un noyau hétérocyclique, tandis que l'autre possède au moins un groupe aminé primaire, secondaire ou tertiaire ou ammonium quaternaire, Q étant un groupe bivalent d'enchaînement ne comportant aucune liaison double ou triple qui soit en rapport de conjugaison avec des doubles liaisons de D ou de D'.

2° Des matières colorantes azo cationiques répondant à la formule 59 dans laquelle A représente un reste hétérocyclique contenant au moins un atome d'azote quaternaire qui est un membre dudit noyau hétérocyclique, B et B' étant des groupes phénylène identiques ou différents et pouvant porter d'autres substituants, Z et Z' sont identiques ou différents et choisis parmi les groupes -NR-, R représentant un atome d'hydrogène ou un reste d'hydrocarbure, les groupes sulfonyle et carbonyle et les atomes d'oxygène et de soufre,

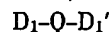
Q₁ est un groupe alcoylidène substitué ou non ou un groupe bivalent composé de deux ou plusieurs groupes alcoylidène et de n'importe quel groupe iminé — ou imino-substitué — ou d'un atome d'oxygène ou de soufre; Y est un reste aromatique comportant au moins un groupe ammonium quaternaire et pouvant être identique à A.

3° Des matières colorantes cationiques selon 2°, le reste hétérocyclique A étant choisi parmi les groupes thiazolyle, benzothiazolyle, triazolyle et pyrazole comportant un atome d'azote quaternaire et pouvant en outre porter des substituants tels que des groupes alcoyle et alcoxy, des halogènes et des groupes nitré et acylaminé.

4° Des matières colorantes azo cationiques représentées par la formule 60 dans laquelle R₁ et R₂ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarbure qui peut, en outre, être substitué, R₁ et R₂ formant dans certains cas un anneau hétérocyclique avec B, B' et/ou Q₁; A, B, B', Q₁ et Y ont la même signification que dans la formule 59.

5° Des matières colorantes cationiques représentées par la formule 61 dans laquelle A' représente un groupe trialcoyl-1,1,3-indoline, Y' est un reste aromatique comportant au moins un groupe ammonium quaternaire et pouvant être identique à A'.

6° Procédé de préparation des matières colorantes cationiques de la formule (1) selon lequel on rend quaternaire un composé colorant représenté par la formule suivante :



dans laquelle D₁ et D₁' sont chacun un reste de matière colorante identique ou différent, exempt de groupes acides sulfoniques et carboxyliques, dont l'un quelconque possède au moins un atome d'azote tertiaire ou secondaire qui est un membre d'un noyau hétérocyclique, tandis que l'autre possède au moins un groupe aminé primaire, secondaire ou tertiaire et/ou un groupe ammonium quaternaire, Q étant un groupe bivalent d'enchaînement ne comportant aucune liaison double ou triple qui soit en rapport de conjugaison avec des doubles liaisons de D ou de D'.

7° Un procédé de préparation des matières colorantes cationiques de la formule 59 selon lequel on rend quaternaire un composé colorant répondant à la formule 62 dans laquelle A₁ représente un reste hétérocyclique contenant au moins un atome d'azote tertiaire ou secondaire qui est un membre dudit noyau hétérocyclique; Y₁ est un reste aromatique possédant au moins un groupe ammonium quaternaire ou aminé tertiaire ou secondaire qui peut aussi être identique à A₁.

8° Procédé de préparation des matières colorantes cationiques représentées par la formule 60

selon lequel on rend quaternaire un composé colorant indiqué par la formule 63.

9° Procédé de préparation des matières colorantes cationiques représentées par la formule du paragraphe 1, selon lequel on fait réagir un composé intermédiaire avec au moins un autre composé intermédiaire, le premier de ces composés étant représenté par la formule :



dans laquelle M et M' indiquent des restes intermédiaires des restes de matières colorantes respectifs D et D'.

10° Procédé de préparation des matières colorantes azo-cationiques de la formule 59 selon lequel on copule un composé intermédiaire indiqué par la formule 64 dans un ordre facultatif avec un composé diazoïque représenté par la formule $A-N_2Cl$ et avec un composé diazoïque représenté par la formule $Y-N_2Cl$.

11° Procédé de préparation des matières colorantes azo cationiques de la formule 60 selon lequel on copule un composé intermédiaire indiqué par la formule 65 dans un ordre facultatif avec un composé diazoïque représenté par la formule $A-N_2Cl$ et avec un composé diazoïque représenté par la formule $Y-N_2Cl$.

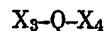
12° Procédé de préparation des matières colorantes cationiques de la formule 61 selon lequel on condense un composé intermédiaire indiqué par la formule 66, avec un triacetyl-1,1,3-indoline-aldéhyde et on copule avec un composé diazoïque représenté par la formule $Y'-N_2Cl$.

13° Procédé de préparation des matières colo-

antes cationiques répondant à la formule $D-Q-D'$ selon lequel on condense deux composés colorants représentés par les formules suivantes :

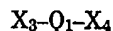


dans lesquelles X_1 et X_2 représentent un atome ou groupe fonctionnel identique ou différent, avec un agent d'enchaînement représenté par la formule :

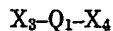


dans laquelle X_3 et X_4 représentent un atome ou groupe fonctionnel identique ou différent.

14° Procédé de préparation des matières colorantes azo cationiques répondant à la formule 59 selon lequel on condense deux composés colorants azoïques représentés par les formules 67 et 68 avec un agent d'enchaînement représenté par la formule suivante :



15° Procédé de préparation de matières colorantes azoïques cationiques répondant à la formule 60 selon lequel on condense deux composés colorants azoïques représentés par les formules 69 et 70 avec un agent d'enchaînement représenté par la formule suivante :



Société dite :

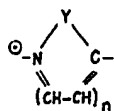
MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

Cabinet

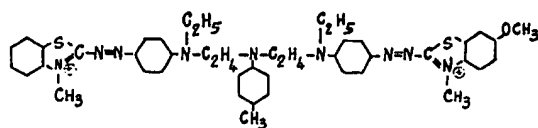
D. MALÉMONT, J. COUVRAT-DESVERGNES & R. CHAUCHARD

formule 1

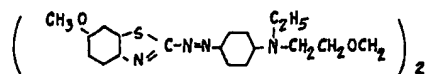

$$\begin{array}{c} \text{---C---Z---} \\ || \quad | \\ (\text{CH-CH})_n = \text{N}^{\oplus} \\ | \end{array}$$
C[C@H]1CCCCC1NCCN[C@@H]2CCCCC2COCCN(C1CCCCC1)CCN(C2CCCCC2)COCC(C)(O)CCN1CCCCC1.CC(C)(O)CCN2CCCCC2.OCCO>CC(C)(O)CCN1CCCCC1.CC(C)(O)CCN2CCCCC2>CC(C)(O)CCN1CCCCC1CC(C)(O)CCN2CCCCC2CCN(CC1CCCCC1)CC(O)CCN(CC2CCCCC2)CCCN(C1CCCCC1)CC2CCCCC2CCN(C3CCCCC3)CC4CCCCC4CCN(C1CCCCC1)CCOC2CCCC2N(C3CCCCC3)C
$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_{11}$$
CCN(CC1CCCCC1)CC2CCCCC2N(CC3CCCCC3)CC4CCCCC4CC(C1CCCCC1)N(C2CCCCC2)CCN(C3CCCCC3)CCN(C4CCCCC4)CCCCN(CCC1CCCCC1)CCN(C)CCN(C)CCN(CCC2CCCCC2)C(=O)NCCCN(C1CCCCC1)CCN(C2CCCCC2)OC1CCN(C1)CCN(C2CCCCC2)C2
$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$$
COc1ccc(cc1)S(=O)(=O)C(=O)N=Nc2ccc(cc2)N(CC)CCc3ccc(cc3)N(CC)CCc4ccc(cc4)N=Nc5ccc(cc5)S(=O)(=O)c6ccc(cc6)OC

Mitsubishi Chemical Industries Limited

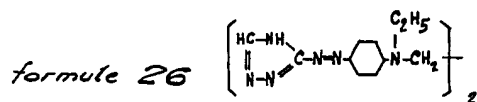
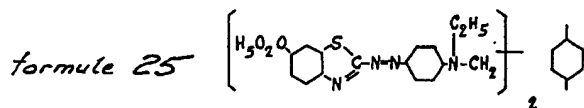
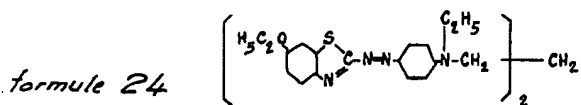
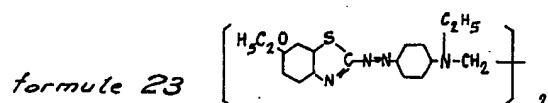
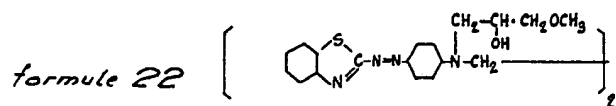
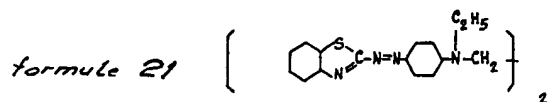
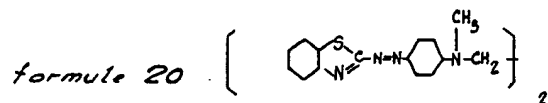
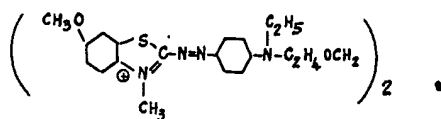
formule 17

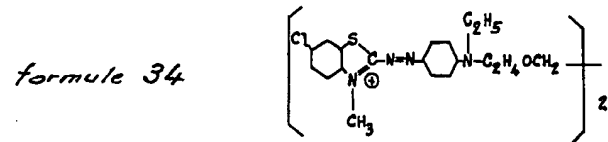
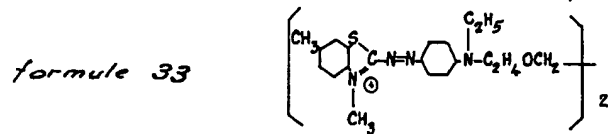
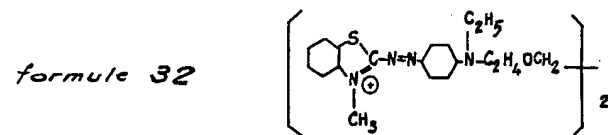
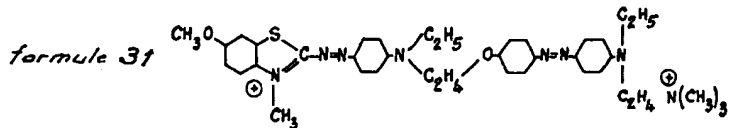
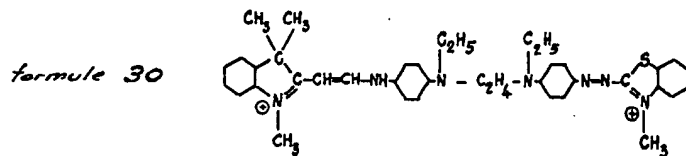
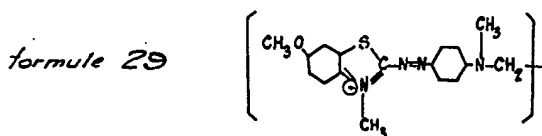
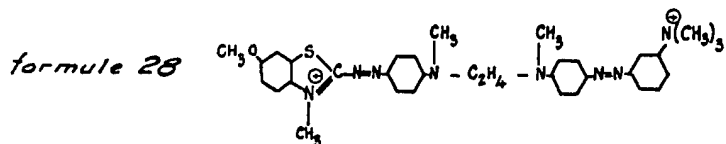
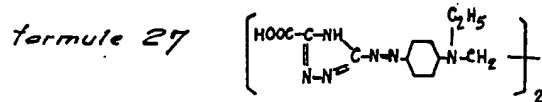


formule 18

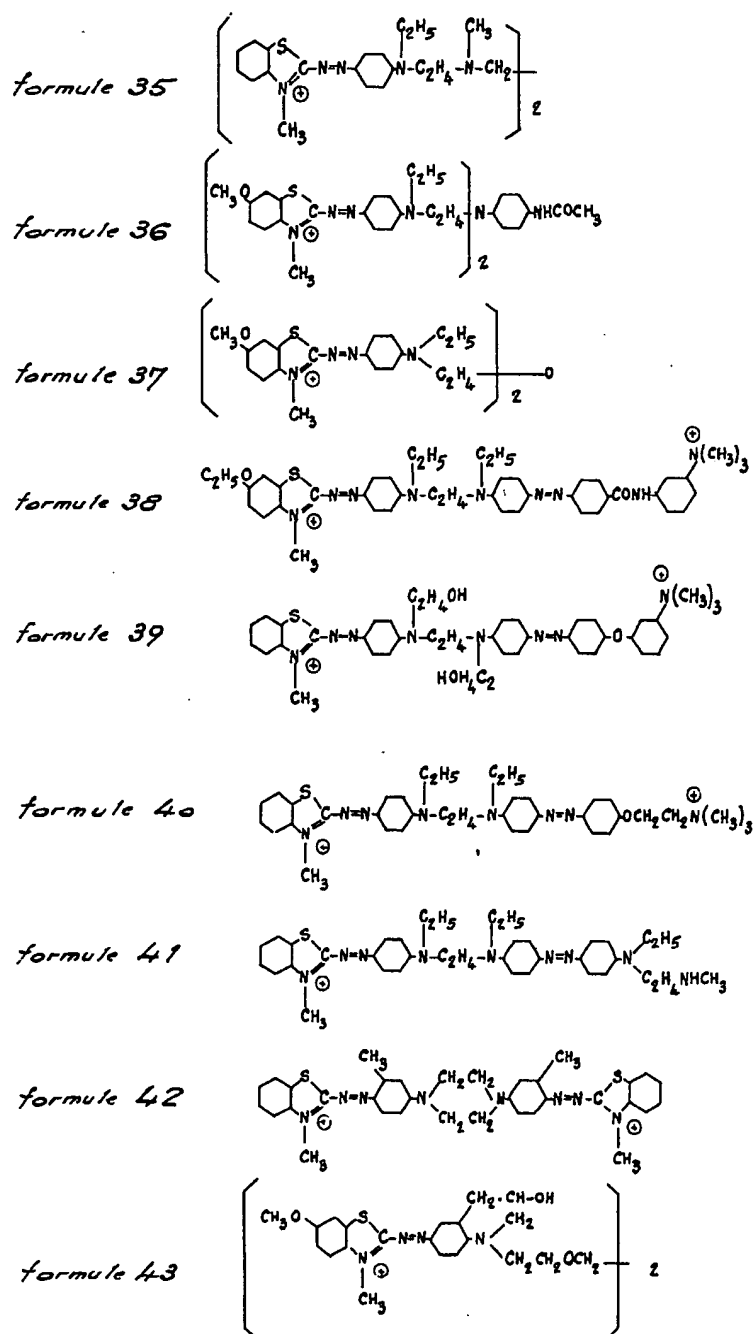


formule 19

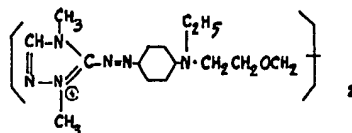
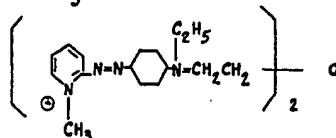
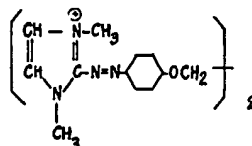
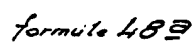
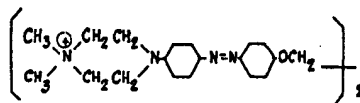
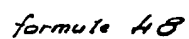
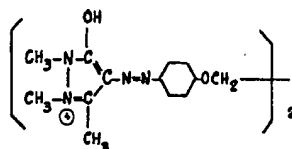
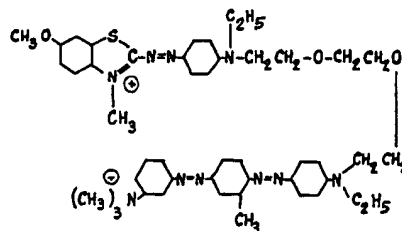
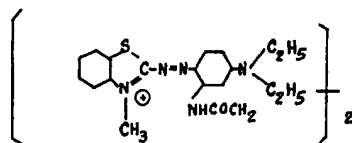
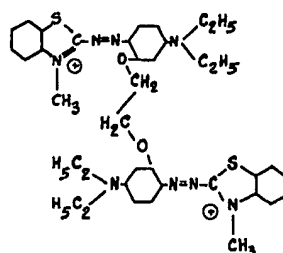




Mitsubishi Chemical Industries Limited

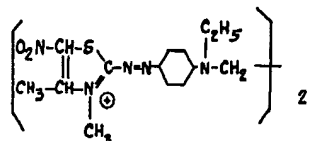


Mitsubishi Chemical Industries Limited

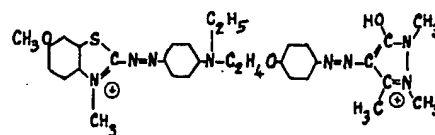


Mitsubishi Chemical Industries Limited

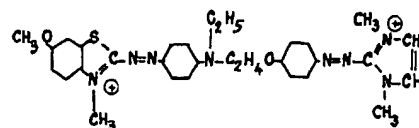
formule 51



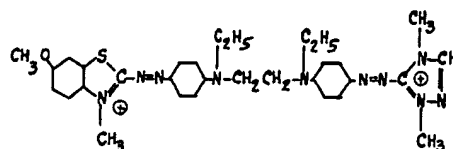
formule 52



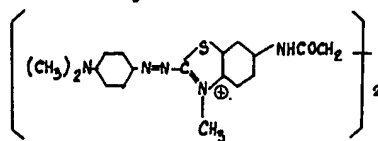
formule 53



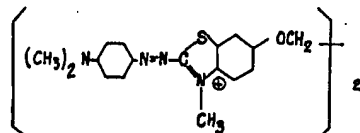
formule 54



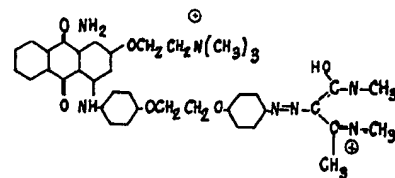
formule 55



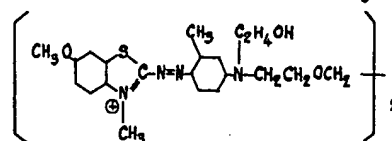
formule 56



formule 57

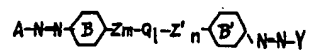


formule 58.

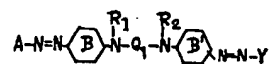


Mitsubishi Chemical Industries Limited

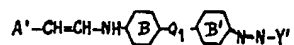
formule 59



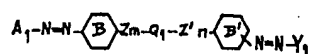
formule 60



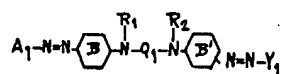
formule 61



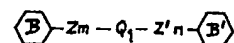
formule 62



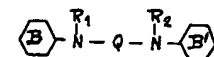
formule 63



formule 64



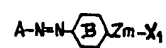
formule 65



formule 66



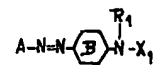
formule 67



formule 68



formule 69



formule 70.

